Über

β-Halogen-ω-Benzylacetophenone

und einige Pyrimidinderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Otto Sarfert
aus Dresden.

Rostock
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1904.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552723_0126

Einleitung.

Eine Methode von sehr allgemeiner Anwendbarkeit, welche zu ungesättigten Ketonen der Diphenylpropanreihe führt, besteht darin, das Benzaldehyd oder seine Abkömmlinge mit Acetophenon und seinen Derivaten kondensiert werden. Nicht nur aromatische, sondern auch Ketone der Fettreihe gehen diese Reaktion ein.

A. v. Baeyer[1] liess zuerst, aber ohne Erfolg, wasserentziehende Mittel auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Aceton einwirken. Nach ihm entsteht als Endprodukt bei dieser Reaktion ein gelbes in Alkohol unlösliches Harz und ein unzersetzt siedender, nach Cumarin riechender Körper, den v. Baeyer für das Methylketon der Zimmtsäure hielt.

Claisen und Claparède[2] wiederholten die Versuche v. Baeyers.

Die Leichtigkeit,[3] mit der sich Benz- und Acetaldehyd unter Wasseraustritt mit Acetessig- und Malonsäureester verbinden, veranlasste diese Chemiker, auch die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Gemische

1) Annal. Chem. und Pharm. Suppl. V., 82 (1867).
2) Ber. d. D. Chem. Ges. 14, 349 (1881).
3) Ber. d. D. Chem Ges. 14, 345 (1881).

von Aldehyden und Ketonen näher zu untersuchen. Als wasserentziehende Substanz verwendeten sie gasförmige Salzsäure.

Als Claisen und Claparède[1] diese Verbindung auf ein Gemisch von Acetophenon und Benzaldehyd, im Verhältnis der Molekulargewichte bereitet, einwirken liessen, erhielten sie, je nach Verarbeitung der Reaktionsmasse, zwei verschiedene Kondensationsprodukte.

Zunächst entstand das Chlorwasserstoffadditionsprodukt eines ungesättigten Körpers, welches beim Erhitzen unter Abspaltung von Salzsäure in diesen (Benzylidenacetophenon) übergeht, wie aus folgender Formel ersichtlich ist:

a) $C_6H_5 . CO . CH_3 + OCH . C_6H_5 + HCl =$
$H_2O + C_6H_5 . CO . CH_2 . CHCl . C_6H_5$

b) $C_6H_5 CO CH_2 . CH Cl . C_6H_5 = HCl$
$+ C_6H_5 CO . CH : CH . C_6H_5 .$

In einfacherer Weise lässt sich die gleiche Kondensation durch Natronlauge bewirken, und zwar führt nach Claisen[2] schon sehr verdünnte Natronlauge die Bildung dieser ungesättigten Ketone herbei.

$$R . CHO + H_2C\begin{matrix} R' \\ \diagdown \\ \diagup \\ COR'' \end{matrix} =$$

$$R . CH : CR' . COR'' + H_2O .$$

v. Kostanecki[3] fand bei der Kondensation von Salicylaldehyd mit Aceton oder Acetophenon, dass

1) Ber. d. D. Chem. Ges. 14, 2462 (1881).
2) Ber. d. D. Chem Ges. 14, 2468 (1881).
3) Ber. d. D. Chem. Ges. 29, 240 (1896).

nur bedeutend konzentriertere Natronlauge, als von Claisen angegeben, zu den entsprechenden ungesättigten Ketonen führte. Bei Ausführung dieser Arbeit gelangte jener Chemiker zu einem ganz unerwarteten Produkt, nämlich zu einem 1.5 Diketon, dem o. Oxybenzaldiacetophenon. Es waren demnach zwei Moleküle Acetophenon mit einem Molekül Salicylaldehyd unter Austritt von Wasser zusammengetreten:

$$HO . C_6 H_4 . CHO + \begin{matrix} HCH_2 . CO . C_6 H_5 \\ HCH_2 . CO . C_6 H_5 \end{matrix} = H_2O$$

$$+ OH . C_6 H_4 . CH \begin{matrix} CH_2 . CO . C_6 H_5 . \\ CH_2 . CO . C_6 H_5 . \end{matrix}$$

Diese Kondensation hatte die konzentriertere Natronlauge bewirkt, denn bei Verwendung von verdünnterer Alkalilösung erhielt auch v. Kostanecki das o. Oxybenzalacetophenon

$$OH . C_6 H_4 . COH + H_2 CH . CO . C_6 H_5 = H_2O$$
$$+ OH . C_6 H_4 . CH = CH . CO C_6 H_5 .$$

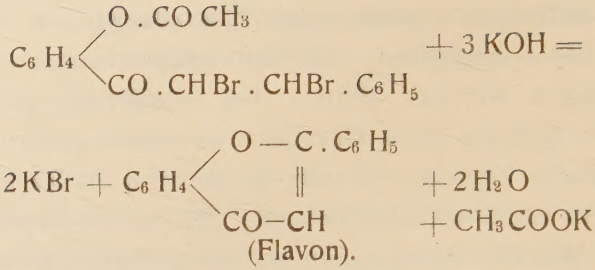
v. Kostanecki[1] untersuchte diese Reaktion mit seinen Schülern eingehend und berichtet hierüber in vielen Abhandlungen.

Als ungesättigte Verbindungen addieren die oben angeführten Benzalprodukte leicht Brom.

Von dem Dibromid des acetylierten o. Oxybenzalacetophenons aus gelangten v. Kostanecki und Feuerstein[2] durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge zu dem Flavon:

1) Ber. d. D. Chem. Ges. 29, 1891 (1896); 31, 696 (1898); 32, 309, 318, 1030 (1899).

2) Ber. d. D. Chem. Ges. 31, 1757 (1898).

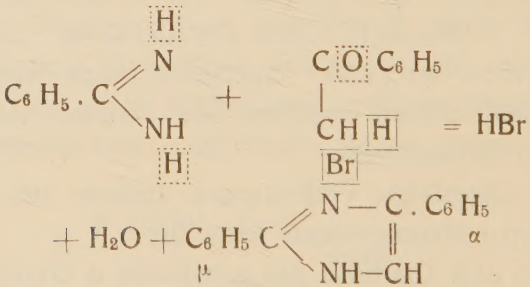


(Flavon).

Auch zahlreiche andere Flavone, die teilweise wertvolle Farbstoffe sind, wurden von demselben Forscher auf diesem Wege erhalten.

In der nachfolgenden Arbeit habe ich die Einwirkung der Mono- und der Dibromderivate von Benzalacetophenon, deren Darstellung ich unten eingehend beschreiben werde, auf Benzamidin untersucht und ringförmige Verbindungen erhalten.

Kunckell[1] und seine Schüler haben die Reaktion von ω-Halogenketonen auf Benzamidin studiert und so eine Reihe substituierter Imidazole hergestellt:



(μ.α Diphenylimidazol).

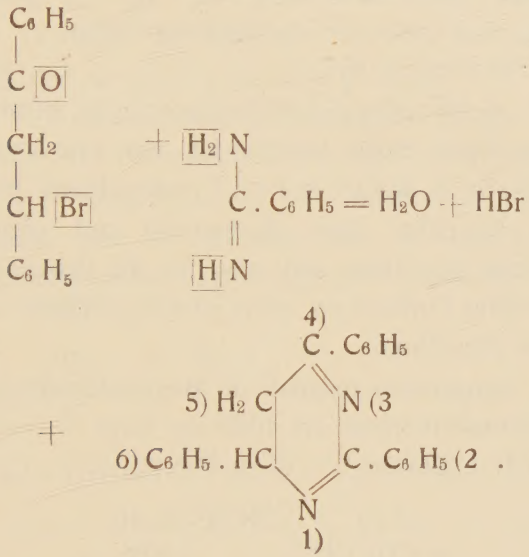
Ich hoffte, auf diese Weise zu Pyrimidinen zu gelangen, und in der Tat setzte sich auch das β-Brom-ω-Benzylacetophenon mit Benzamidin leicht um.

1) Inaug.-Diss. Rostock 1902 (R. Bauer); Inaug.-Diss. Rostock 1900 (C. Laudon)

Genannte Substanzen können unter Bildung von zwei isomeren Pyrimidinderivaten mit einander reagieren.

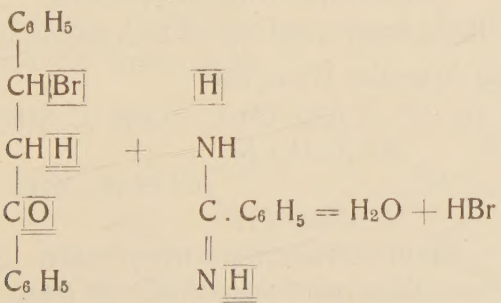
Einmal kann man annehmen, dass die Wasserstoffatome der Aminogruppe des Amidins mit dem Sauerstoffatom der Ketogruppe in Reaktion gehen und nach folgender Formel Ringschluss eintritt:

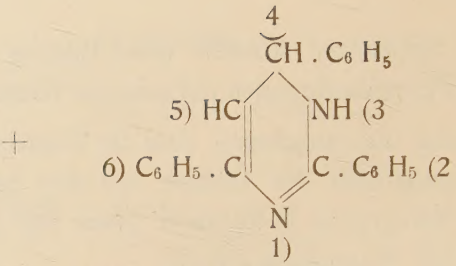
I.



Ferner ist auch möglich, dass die Reaktion nach folgendem Schema verläuft:

II.





Nach Gleichung I. wäre ein

2, 4, 6-Triphenyl-5-6-dihydropyrimidin,

nach Gleichung II. ein

2, 4, 6-Triphenyl-3-4-dihydropyrimidin entstanden.

An dieser Stelle möchte ich auf eine Veröffentlichung von S. Ruhemann[1] aufmerksam machen. Dieser Chemiker liess Benzamidin auf olefinische β-Diketone einwirken und gibt für die Reaktion zwei verschiedene Formeln an, ohne allerdings hierfür nähere Gründe anzuführen:

A. Benzamidin reagiert mit Benzylidenacetylaceton und Natriumalkoholat bei 100° wie folgt:

$$C_6H_5.CH:C(CO.CH_3)_2 + C_6H_5.C(NH_2):NH + C_2H_5OH$$

$$= CH_3.CH\begin{cases} CH:C.C_6H_5 \\ \\ N:C.C_6H_5 \end{cases} > NH + CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Dihydrodiphenylmethylpyrimidin.

B. Benzamidin wirkt auf m-Nitrobenzylidenacetylaceton in folgender Weise ein:

$$NO_2.C_6H_4.CH:C(CO.CH_3)_2 + C_6H_5.C(NH_2):NH =$$

$$N\begin{cases} C.(C_6H_5) \\ \\ C(CH_3):CH \end{cases} N = C.C_6H_4.NO_2$$

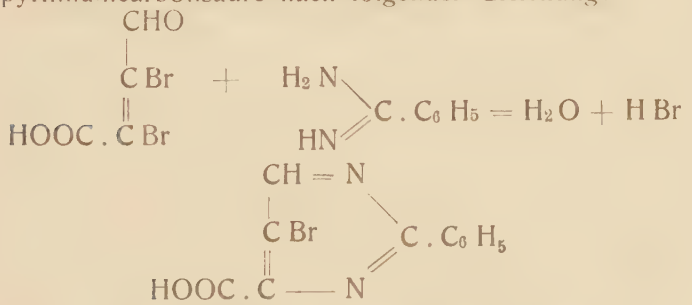
Nitrophenylphenylmethylpyrimidin.

1) Proceedings, Chem. Soc. 19, 246–247 (1903).

Ich glaube nun, dass die Reaktion nach Formel I verlaufen ist, da folgende Versuche mich überzeugten:

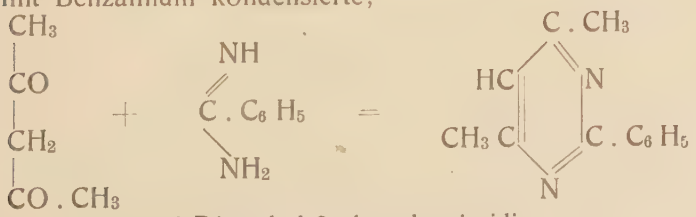
1. Bei der Einwirkung von β-Brom-ω-Benzalacetophenon auf das Silbersalz des Benzamidins, welcher Versuch im experimentellen Teil näher dargestellt wird, erhielt ich dasselbe Produkt wie nach Gleichung I., nur mit dem Unterschied, dass bei diesem Versuche die Ausbeute eine weit bessere war, und ich viel schneller zum Ziele gelangte.

2. F. Kunckell und L. Zumbusch[1] liessen Mucobromsäure auf Benzamidin einwirken. Auch hier reagierte das Wasserstoffatom der Imidgruppe mit dem Bromatom, und sie erhielten eine 2-Phenyl-5-brompyrimidincarbonsäure nach folgender Gleichung:



2-Phenyl-5-brompyrimidin-6-carbonsäure.

Pinner[2] erhielt ein sauerstofffreies Derivat des nicht hydrierten Pyrimidinkerns, als er Acetylaceton mit Benzamidin kondensierte;

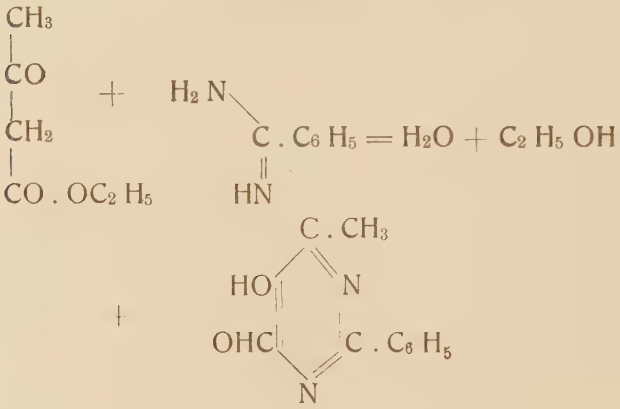


4-6-Dimethyl-2-phenylpyrimidin.

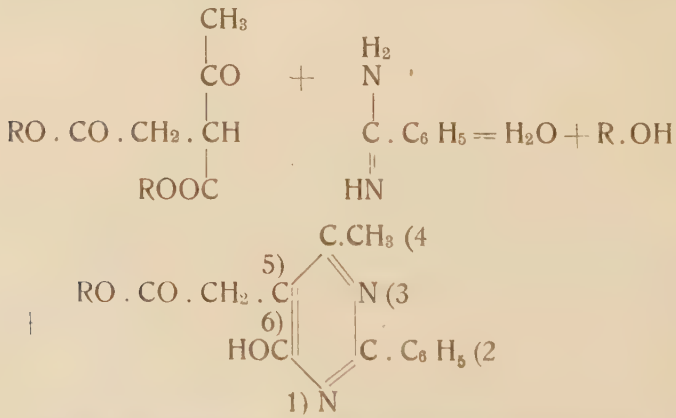
1) Ber. d. D. Chem. Ges. 35, 3, 3164 (1902).
2) Ber. d. D. Chem. Ges. 22, 2124 (1893).

Aus demselben Diketon konnte mit anderen Amidinen eine Reihe ähnlicher Basen erhalten werden, die unzersetzt destillieren und gut krystallisieren.

4. Pinner[1] liess im Jahre 1884 Acetessigester auf Benzamidin einwirken



Mit Acetbernsteinsäureester und Benzamidin erhielt er folgendes Pyrimidin:



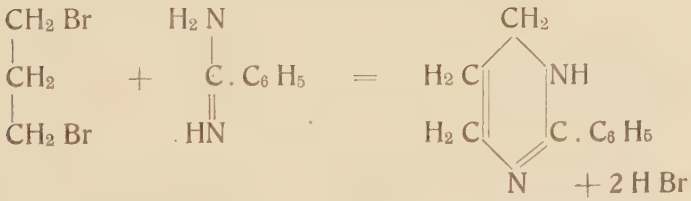
2-Phenyl-4-methyl-6-oxy-5-essigsäureesterpyrimidin.

1) Ber. d. D. Chem. Ges. 17, 2519 (1884)

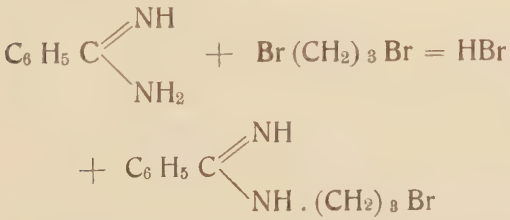
Diese Oxypyrimidine geben sowohl mit Säuren, als auch mit Metallen Verbindungen. Gegen die gewöhnlichen Reduktionsmittel sind die Oxypyrimidine sehr indifferent; eine Hydrierung des Kerns tritt nicht ein. Aus Phenylmethyloxypyrimidin gelingt es, durch langsame Destillation mit Zinkstaub die sauerstofffreie Base, das Phenylmethylpyrimidin darzustellen.[1] Saure Oxydationsmittel zerstören den Kern und Brom wirkt substituierend ein.[2]

Nachdem Pinner diese erwähnte Reaktion erkannt hatte, war er bemüht, sauerstofffreie Pyrimidine darzustellen.

Zuerst liess er Benzamidin mit Trimethylenbromid längere Zeit stehen,[3] wobei sich in der Tat ein Derivat des Tetrahydropyrimidins in kleiner Menge nach folgender Gleichung bildet:



Als Nebenprodukt entstand:



1) Pinner, Ber. d. D. Chem. Ges. 18, 2849 (1885).
2) Ibid. 20, 2361 (1887).
3) Ber. d. D. Chem. Ges. 26, 2124 (1893).

Auch die von mir erhaltenen Dihydropyrimidine sind gut krystallisierende Körper, und gegen Oxydations- und Reduktionsmittel sehr beständig; selbst eins der stärksten Reduktionsmittel, welches ich anwandte, die Destillation mit Zinkstaub, führte zu keiner Hydroverbindung, sondern ich erhielt das Ausgangsmaterial zurück.

Bei der Einwirkung von Dibrombenzylidenacetophenon ($C_6H_5CHBr.CHBrCOC_6H_5$) und β Brom-ω - benzyliden - ω - brom - p - tolylmethylketon auf Benzamidin erhielt ich halogenfreie Körper, und zwar geht die Raktion wahrscheinlich in zwei Phasen vor sich.

Unter Abspaltung eines Moleküles Bromwasserstoffsäure, die mit Benzamidin ein Salz bildet, entsteht zuerst eine ungesättigte Verbindung

$$C_6H_5\,CO\,CH : CBr\,C_6H_5$$

nach folgender Gleichung:

$$\text{I. } C_6H_5.CO.CH\,\underset{\beta}{\overline{Br}}\text{-}C\,\overline{H}\,Br.C_6H_5 + C_6H_5C\begin{matrix}=NH\\ -NH_2\end{matrix} =$$

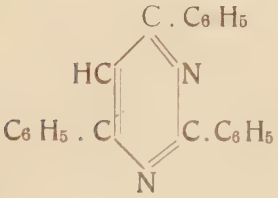
$$C_6H_5C\begin{matrix}=NH\\ -NH_2\end{matrix}\,HBr$$

$$+\,C_6H_5\,CO\,CH : C\,Br\,C_6H_5\,.$$

Das in β-Stellung zur Benzoylgruppe stehende Bromatom bleibt zunächst unangegriffen, es bildet sich intermediär obiger Körper, der mit dem stets im Über-

schuss vorhandenen Benzamidin wieder in Reaktion tritt und unter Ringschlussbildung zum Pyrimidin führt.

II. $C_6H_5.CO.CH:CBr.C_6H_5 + 2\,C_6H_5C(=NH)NH_2 =$



$+ C_6H_5C(=NH)NH_2 + H_2O + HBr$

2, 4, 6 Triphenylpyrimidin.

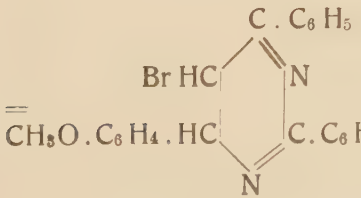
Dieses Pyrimidin ist im Gegensatz zu den Dihydropyrimidinen stärker basisch und bildet ein salzsaures Salz.

Eine andere Reaktion ging vor sich, als ich β-Brom-p-methoxybenzyliden-bromacetophenon

$(CH_3O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO.C_6H_5)$

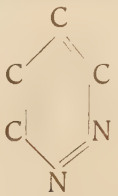
auf Benzamidin einwirken liess; ich kam allerdings zu einem Pyrimidinderivat, aber hier war durch die negative Methoxy-Gruppe das Brom so fest gebunden, dass dieses nicht mit Benzamidin in Reaktion trat. Infolgedessen erhielt ich ein bromhaltiges Produkt nach folgender Gleichung:

$CH_3O.C_6H_4.CHBr\text{-}CHBr.CO.C_6H_5 + 2\,C_6H_5C(=NH)NH_2 =$

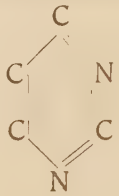


$+ H_2O + C_6H_5C(=NH)NH_2, HBr$

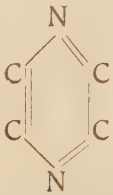
Die Pyrimidine gehören zur Gruppe der Diazine, die man je nach der Stellung der Stickstoffatome:



a) Orthodiazine oder Pyridazine.

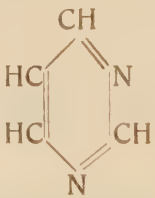


b) Metadiazine oder Pyrimidine oder Miazine.

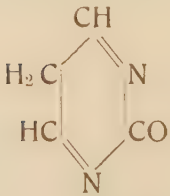


c) Paradiazine nennt.

Die Metadiazine leiten sich von dem von S. Gabriel und James Colmann[1] aus Methyluracil hergestellten Metadiazin oder Pyrimidin ab:



Dihydropyrimidine:

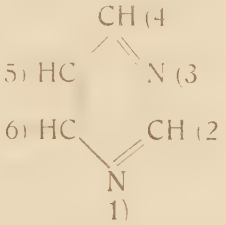


2 Keto-△ 3, 6 dihydropyrimidin.

1) Chem Centralblatt 1899, 2, 108.
Ber. d. D. Chem. Ges. 32, 1527 (1899).

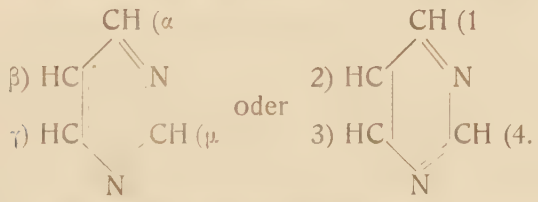
Die Pyrimidinderivate benennt man am zweckmässigsten nach folgendem Schema:

I.



Doch ist zu erwähnen, dass auch folgende, von Pinner[1] vorgeschlagene Bezeichnung angewendet wird:

II.



Die in der Folge beschriebenen Pyrimidine sollen von mir nach I. bezeichnet werden.

1) Ber. d. D. Chem. Ges. 22, 1, 1613 (1889).

Experimenteller Teil.

A. Benzylacetophenone.

β Brom-ω-benzylacetophenon.

$C_6 H_5 CH Br\text{-}CH_2 CO C_6 H_5$.

L. Claisen und A. Claparède[1] stellten die Salzsäureverbindung des Benzylidenacetophenons dar, indem sie ein im Verhältnis der Molekulargewichte bereitetes Gemisch von Acetophenon und Benzaldehyd unter starker Abkühlung mit Salzsäure sättigten und, gut verstopft, einige Tage stehen liessen. Die erstarrte Masse wurde dann direkt in siedendem Alkohol gelöst, aus dem beim Erkalten weisse Krystallblättchen des chlorhaltigen Produktes sich ausschieden.

Die entsprechende Bromverbindung stellten dann Hans Rupe und Felix Schneider[2] unter Anwendung von gasförmigem Bromwasserstoff genau nach den Angaben von Claisen und Claparède dar. Das Bromprodukt krystallisiert in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 111°.

Auf die gleiche Weise gelang es mir, aus Aldehyden und Ketonen β-Halogenaldehydketone darzustellen.

1) Ber. d. D. Chem. Ges. 14, 2463 (1881).
2) Ber. d. D. Chem. Ges. 28, 957 (1895).

In ein Gemisch molekularer Gewichtsteile, Aldehyd und Keton, welches ich in Schwefelkohlenstoff löste, leitete ich einen kräftigen Strom trockenen, gasförmigen Bromwasserstoff ein. Letzteren erhielt ich aus Benzol und Aluminiumchlorid, unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff, indem ich zu diesem Gemenge Äthylenbromid aus einem Scheidetrichter zutropfen liess. Nach kurzer Zeit erhält man einen gleichmässigen Strom Bromwasserstoff, der solange eingeleitet wurde, bis die ganze Masse krystallinisch erstarrte, was in einem Zeitraum von ungefähr zwei Stunden erreicht war.

Die Ausbeute war immer eine gute, indem ich aus ungefähr zwanzig Teilen angewendeten Aldehydketons circa 12 g des Bromproduktes erhielt.

Ausser den weiter unten beschriebenen β-Halogenketonen, die nach der von Rupe und Schneider angenommenen Methode dargestellt wurden, versuchte ich noch, Additionsprodukte mit Bromwasserstoff von Anisaldehyd und Aceton, Benzaldehyd und Aceton, Paraldehyd und Acetophenon und endlich Methyl-2,5 dimethylphenylketon und Benzaldehyd zu erhalten.

Allein bei diesen Versuchen kam ich zu keinem günstigen Resultat. Ich lies sowohl auf molekulare Mengen Aldehyd und Keton Bromwasserstoff einwirken, als auch auf die fertigen Kondensationsprodukte, immer erhielt ich hierbei dunkle harzige Reaktionsprodukte, die auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen waren.

Kondensation von Anisaldehyd mit Acetophenon.

14 g Anisaldehyd wurden mit 12 g Acetophenon in 25 ccm Alkohol gelöst und ein Liter Wasser, mit

50 gr 20 % Natronlauge versetzt, hinzugefügt. Die Flüssigkeit wurde bald weislich trübe. Zur schnelleren Kondensation wurde das Gemich zwei Tage lang in der Schüttelmaschine geschüttelt. Es schied sich dann ein fester, rötlich gelber Körper ab, den ich auf einem Büchner'schen Trichter sammelte, gut mit Wasser wusch und trocknete. Krystallisiert man das Produkt aus heissem Alkohol um, so erhält man schöne gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 75°, die sich in Alkohol, Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff leicht lösen, in warmem und in kaltem Wasser aber unlöslich sind.

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHO + CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5 =$$
$$CH_3O \cdot C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot C_6H_5 + H_2O .$$

Anisaldehyd-acetophenon
(p-Methoxybenzylidenacetophenon.)

Kohlenwasserstoffbestimmung:

Angew. Subst. = 0,2498 g
gef. CO_2 = 0,7410 g
gef. H_2O = 0,1434 g

Berechnet für		Gefunden:
$C_{16}H_{14}O_2$	=	238 Mol. Gew.
80,7% C		80,9% C
5,9% H		6,3% H

Löst man die Verbindung in Chloroform und gibt die zur Erhaltung des Dibromides

$$(CH_3O \cdot C_6H_4CH\,Br \cdot CH\,Br \cdot CO \cdot C_6H_5)$$

berechnete Menge Brom bei gewöhnlicher Temperatur hinzu, so ist eine Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkbar, und man erhält nach dem Verdunsten des Chloroforms einen gelblich weissen Rückstand, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schöne

weisse, derbe, lange Nadeln bildet, die einen Schmelzpunkt von 75° haben. Dem so erhaltenen Körper entspricht die Formel

$$CH_3O \cdot C_6H_4CBr = CH \cdot CO \cdot C_6H_5 .$$

Er ist in Alkohol, Äther und Chloroform löslich.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Ang. Subst. = 0,1562 g
gef. CO_2 = 0,3458 g
gef. H_2O = 0,0620 g

Berechnet für		Gefunden:
$C_{16}H_{18}O_2Br.$	=	317 Mol. Gew.
60,6% C		60,4% C
4,1% H		4,4% H

Brombestimmung:

Angew. Subst. = 0,1326 g
gef. AgBr = 0,080 g

Berechnet:	Gefunden:
25,2% Br.	25,3% Br.

3-Brom-o,-p. methoxybenzylidenbromacetophenon.

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH\,Br — CH\,Br \cdot CO \cdot C_6H_5 .$$

5 g des vorbeschriebenen Anisaldehydacetophenons wurden in 25 ccm Chloroform gelöst und 14 g Brom (etwas mehr als das vierfache der berechneten Menge) unter Umrühren und unter Vermeidung von Wärmeentwicklung hinzugefügt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb ein weisser Körper, der aus siedendem Alkohol zweimal umkrystallisiert wurde. Es schied sich eine feste weisse, körnige Krystallmasse

aus, die einen Schmelzpunkt von 179° zeigte. Die Verbindung ist in kaltem Alkohol wenig löslich, dagegen löst sie sich beim Erwärmen in Alkohol und Chloroform. In Wasser ist das Dibromid ganz unlöslich.

Brombestimmung.

Angew. Subst. = 0,2240 g

gef. AgBr. = 0,2116 g

Berechnet für		Gefunden:
$C_{16} H_{14} O_2 Br_2$	=	398 Mol. Gew.
40,2% Br		40,2% Br

Kondensation von Methyl-p. tolylketon und Benzaldehyd.

Das Keton stellte ich mir nach einer Vorschrift von R. Sorge[1] her. 12,6 g dieses Ketons wurden mit 10 g Benzaldehyd in 25 ccm Alkohol gelöst und mit einem Liter Wasser, welchem 50 g 20%ige Natronlauge hinzugesetzt waren, solange in der Schüttelmaschine geschüttelt, bis die Flüssigkeit ganz klar geworden war und am Boden des Gefässes sich eine gelbe feste Masse abgesetzt hatte.

Nachdem ich die Masse abfiltriert und gut getrocknet hatte, krystallisierte ich das Produkt aus Alkohol um. Ich erhielt so schöne gelbe Nadeln, die sich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol lösen und einen Schmelzpunkt von 59—60° besitzen.

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6 H_5 CHO + CH_3 CO C_6 H_4 CH_3 = H_2O + C_6 H_5 CH = CH . CO . C_6 CH_4 . CH_3 .$$

1) Ber. d. D. Chem. Ges. 35, 1069 (1902).

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angew. Subst. = 0,1347 g
gef. CO_2 = 0,4282 g
gef. H_2O = 0,0780 g

Berechnet für		Gefunden:
$C_{16}H_{14}O$	=	222 Mol. Gew.
86,4% C		86,7% C
6,3% H		6,4% H

Zur Darstellung des Dibromides
($C_6H_5CH\,Br\text{-}CH\,Br\text{-}CO\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3$)
dieses Körpers löst man das Kondensationsprodukt in Chloroform und gibt die berechnete Menge Brom hinzu. Nach dem Verdunsten des Chloroforms löst man in Alkohol und erhält so nach zweimaligem Umkrystallisieren weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 169—170°.

$C_6H_5\,.\,CH = CH\,.\,CO\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3 + Br_2 =$
$C_6H_5\,.\,CH\,Br\,.\,CH\,Br\,.\,CO\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3$.
β-Brom-ω-benzyliden-ω-brom-p. tolylmethylketon.

Brombestimmung.

Angew. Subst. = 0,1519 g
gef. AgBr = 0,1506 g

Berechnet für		Gefunden:
$C_{16}H_{14}OBr_2$	=	382 Mol. Gew.
41,7% Br		42,1% Br

β-Brom-ω-Benzylidentolylmethylketon.

Lässt man auf ein molekulares Gemenge von Methyl-Tolylketon und Benzaldehyd in Schwefelkohlenstoff unter starker Abkühlung trockenen gasförmigen Bromwasserstoff einwirken, so färbt sich die Flüssigkeit

erst gelblich, dann rot, wird immer dunkler, bis auf einmal die ganze Masse krystallinisch erstarrt, was nach ungefähr einstündigem Einleiten der Fall ist. Das so erhaltene Produkt wurde auf einem Büchnerschen Trichter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und gut getrocknet.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol resultieren Krystalle, die bei 150° schmelzen, in Alkohol, Chloroform und Äther leicht löslich sind. Der Reaktion liegt folgende Gleichung zu Grunde:

$$C_6H_5CHO + C_6H_4 . CH_3 . CO . CH_3 + HBr =$$
$$C_6H_5CH\,Br . CH_2 . CO . C_6H_4 . CH_3 + H_2O .$$

β-Brom-ω-benzyliden-p. tolylmethylketon.

Brombestimmung.

Angew. Subst. = 0,1394 g
gef. Ag Br = 0,0864 g

Berechnet für		Gefunden:
$C_{16}H_{15}OBr$	=	303 Mol. Gew.
26,4 % Br		26,4 % Br.

p. Äthylacetophenon.

$C_6H_4 . (C_2H_5) . CO . CH_3 .$

20 g Äthylbenzol wurden mit 20 g Acetylchlorid und 30 g wasserfreiem Schwefelkohlenstoff in einen trockenen Erlenmeyerschen Kolben gebracht und dazu in kleinen Portionen 35 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid gegeben.

Das Reaktionsprodukt färbt sich erst gelb, dann braun. Nach dem Eintragen des Aluminiumchlorides

wurde das Reaktionsgemisch über Nacht stehen gelassen. Die zurückbleibende dickflüssige Masse wurde dann langsam in kaltes Wasser, in welchem sich Eisstücke befanden, eingetragen. Das Öl, welches sich auf der Oberfläche des Wassers abschied, wurde dann im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt, die bräunlich ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet, abfiltriert und der Äther abdestilliert. Die zurückbleibende ölige, braune Flüssigkeit wurde dann im Vakuum destilliert, wobei unter einem Druck von 18 mm eine klare Flüssigkeit zwischen 125° bis 135° überging.

15 g des so erhaltenen Ketons wurden mit 11 g Benzaldehyd in 25 g Schwefelkohlenstoff gelöst und in diese Lösung trockener, gasförmiger Bromwasserstoff eingeleitet. Nach anderthalbstündigem Einleiten war ein Molekül Säure addiert. Die ganze Masse erstarrte allmählich zu einem Krystallbrei, den ich auf einem Filter sammelte und so lange mit Wasser und stark verdünnter Natronlauge wusch, bis das Wasser klar durchlief.

Die Verbindung ist in kaltem und in heissem Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Smp. 95°.

$$C_6H_5 . CHO + C_6H_4 . (C_2H_5) . CO\,CH_3 + HBr =$$
$$C_6H_5\,CH\,Br — CH_2 . CO . C_6H_4\,(C_2H_5) + H_2O .$$

β Brom-ω-benzyliden-p. äthylacetophenon.

Brombestimmung.

Angew. Subst. = 0,2053 g

gef. Ag Br 0,1207 g

Berechnet für		Gefunden:
$C_{17} H_{17} O Br$	=	317 Mol. Gew.
25,2 % Br		25,03 % Br.

Auch p. Tolylaldehyd reagiert leicht mit Ketonen nach obiger Reaktion.

In ein molekulares Gemenge von p. Tolylaldehyd und Acetophenon, welches in Schwefelkohlenstoff gelöst war, leitete ich unter Kühlung einen trockenen Strom von Bromwasserstoff ein. Die Flüssigkeit färbte sich nach kurzer Zeit bräunlich rot, und nach ungefähr einstündigem Einleiten erstarrte das Reaktionsgemisch krystallinisch. Das so erhaltene Produkt wurde mit Wasser gewaschen, bis das Wasser klar ablief. Es hinterbleibt so ein gelbliches Produkt, das in Alkohol gelöst, filzige, gelbe Krystalle ergab, die in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich sind und bei 98° schmelzen.

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$CH_3 C_6 H_4 CHO + CH_3 CO C_6 H_5 + HBr =$$
$$CH_3 C_6 H_4 CH Br . CH_2 CO C_6 H_5 + H_2O$$

Brombestimmung.

Angew. Subst. = 1342 g

gef. Ag Br = 0,0827 g

Berechnet für		Gefunden:
$C_{10} H_{15} O Br$	=	303 Mol. Gew.
26,4 % Br		26,2 % Br.

B. Pyrimidinderivate.

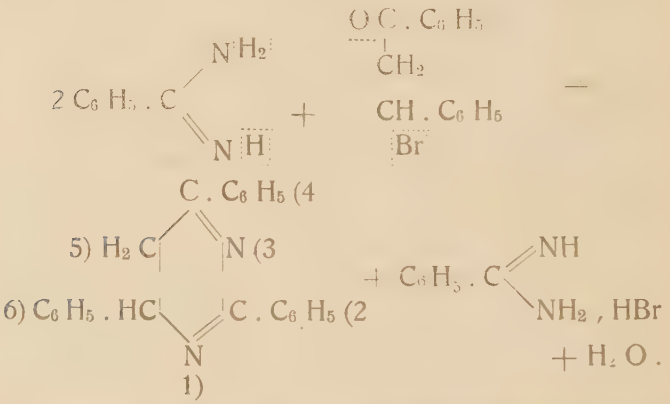
Einwirkung von 3 Brom-ω-benzylidenacetophenon auf Benzamidin.

7 g salzsaures Benzamidin wurden in wenig Wasser gelöst, die Base mit Natronlauge abgeschieden und mit Chloroform ausgeschüttelt. Alsdann wurde die Lösung mittels Scheidetrichter von der Natronlauge getrennt. Zu der über Alkali getrockneten Lösung des Benzamidins wurden 5,8 3-Brom-ω-benzylidenacetophenon hinzugefügt. Nach kurzer Zeit machte sich eine ziemlich lebhafte Reaktion bemerkbar, das Gemisch begann sich unter Erwärmen zu trüben und wurde gelblich. Zur Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch noch drei Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Während des Erwärmens schieden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit Öltröpfchen ab. Das Reaktionsprodukt wurde dann in eine Schale gegossen und das überschüssige Chloroform, unter Vermeidung von allzuviel Wärme, verdunstet. Es hinterblieb eine sirupdicke gelbliche Masse, die zur Entfernung des gebildeten bromwasserstoffsauren Benzamidins so lange mit destilliertem Wasser ausgewaschen wurde, bis durch Silbernitratlösung kein Halogen mehr angezeigt wurde. Den Rückstand kochte ich zur Entfernung der

harzigen Verunreinigungen in alkoholischer Lösung ein bis zwei Stunden mit Tierkohle. Nach erfolgter krystallinischer Abscheidung wurde die Verbindung noch zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Es hinterbleiben dann rein weisse, feine Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 186—187° besitzen.

Der Körper ist sowohl in kaltem, als auch in heissem Wasser ganz unlöslich, in Alkohol, Äther und Chloroform löst er sich dagegen leicht.

Der Verlauf der Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Es ist so ein 2, 4, 6 Triphenyldihydropyrimidin entstanden.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

a) Angew. Subst. = 0,1698 g
gef. CO_2 = 0,5279 g
gef. H_2O = 0,0831 g.

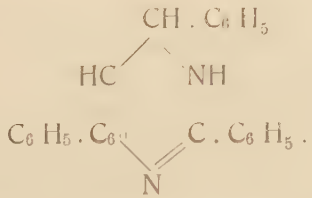
b) Angew. Subst. = 0,2108 g
gef. CO_2 = 0,6609 g
gef. H_2O = 0,1050 g.

Stickstoffbestimmung.

Angew. Subst. = 0,1380 g
gef. N = 11,0 ccm
Temperatur: 19°
Barometerstand: 758 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{22}H_{18}N_2$	=	310 Mol. Gew.	
		a.	b.
85,16 % C		85,11 % C	85,5 % C
5,8 % H		5,44 % H	5,5 % H
9,03 % N		9,14 % N.	

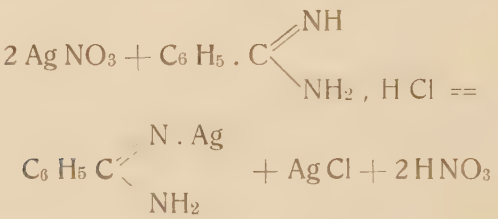
Wie in der Einleitung schon kurz angeführt, wäre es auch möglich, dass die Reaktion nicht nach obiger Gleichung, sondern so verlaufen wäre, dass nicht das Wasserstoffatom der im Benzamidin enthaltenen Imidgruppe mit dem Halogenatom des Ketons ausgetreten, sondern nebenstehende Substanz entstanden wäre.



Ich glaube aber doch annehmen zu können, dass die oben aufgeführte Reaktionsgleichung zu Recht besteht, weil bei der Einwirkung von Benzamidinsilber eine sehr gute Ausbeute erzielt wird, und die Reaktion leichter und schneller vor sich geht, als bei Verwendung von reinem Benzamidin.

Einwirkung von Benzamidinsilber auf β-Brom-ω-benzyl-acetophenon.

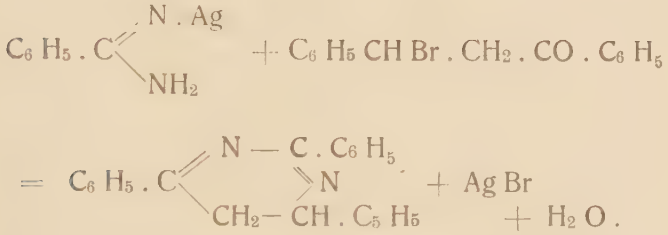
Zur Darstellung des Silbersalzes wurde eine Lösung von einem Molekül salzsauren Benzamidins mit einer Lösung von zwei Molekülen salpetersauren Silbers versetzt. Das gebildete Benzenylamidinsilber bleibt in der gebildeten Salpetersäure gelöst. Von dem ausgefallenen Chlorsilber wird dann abfiltriert und zu dem Filtrat überschüssige Natronlauge hinzugegeben, bis das Benzamidinsilber vollkommen ausgefällt ist:



Das so erhaltene Produkt wurde dann abfiltriert und getrocknet.

4,6 g des Silbersalzes wurden mit 5,8 g Brombenzylidenacetophenon in alkolischer Lösung sechs Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Schon nach kurzer Zeit trat Abscheidung von Bromsilber auf. Nachdem die Reaktion beendet war, filtrierte ich von dem ausgeschiedenen Halogensilber ab. Aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten weisse Krystalle aus, die denselben Schmelzpunkt zeigten, wie das auf die vorher angeführte Weise dargestellte Pyrimidin. Die Ausbeute ist bei dieser Darstellungsmethode eine viel bessere.

Den Verlauf der Reaktion bringt folgende Gleichung zum Ausdruck:



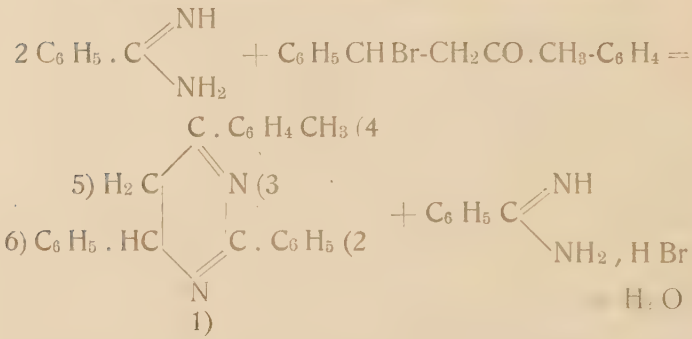
2, 4, 6 Triphenyl-dihydropyrimidin.

2, 6 Diphenyl-4 p. tolylhydropyrimidin.

Zur Darstellung der Verbindung wurde aus 7 g salzsaurem Benzamidin die freie Base in bereits beschriebener Weise mit Natronlauge abgeschieden und mit Chloroform ausgeschüttelt. Zu der mit Ätzkali getrockneten Lösung brachte ich 6 g 3-Brom-ω-benzyliden-p-tolylmethylketon ($C_6H_5.CHBr-CH_2.CO.C_6H_4.CH_3$). Schon nach kurzer Zeit wurde die Flüssigkeit trübe. Nachdem das Reaktionsgemisch ungefähr eine Stunde sich selbst überlassen war, erwärmte ich noch zur Beendigung der Reaktion drei Stunden am Rückflusskühler. Beim Erwärmen sondert sich die Flüssigkeit in zwei Schichten; der untere Teil, der gelb gefärbt ist, enthält das Chloroform, während auf der Chloroformlösung das abgeschiedene Wasser schwimmt. Nach Verlauf der angegebenen Zeit wurde das Reaktionsprodukt auf dem Wasserbade vom Chloroform befreit, mit Wasser bis zur vollständigen Entfernung des gebildeten brom-

wasserstoffsauren Benzamidins ausgewaschen. Es hinterblieb sodann eine fast feste, gelbe Masse, die in Alkohol gelöst und mit Tierkohle zwecks Entfernung der gebildeten narzigen Bestandteile zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht wurde. Aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten Krystalle ab, die zur Reinigung noch zweimal aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Die so erhaltenen weissen Nadeln schmolzen bei 107°, waren in Alkohol, Äther und Chloroform löslich, in kaltem und in heissem Wasser dagegen unlöslich.

Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



2, 6 Diphenyl-4-p. tolyldihydropyrimidin.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angew. Subst. = 0,1446 g
gef. CO_2 = 0,4542 g
gef. H_2O = 0,0812 g

Stickstoffbestimmung.

Angew. Subst. = 0,1950 g
gef. N = 15,3 ccm
Temperatur: 18°.
Barometerstand: 747 mm.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{23}H_{20}N_2$ = 324 Mol. Gew.	
85,2% C	85,6% C
6,2% H	6,3% H
8,6% N	8,9% N

Einwirkung von p. Tolenylamidin auf 3-Brom-ω-benzylidenacetophenon.

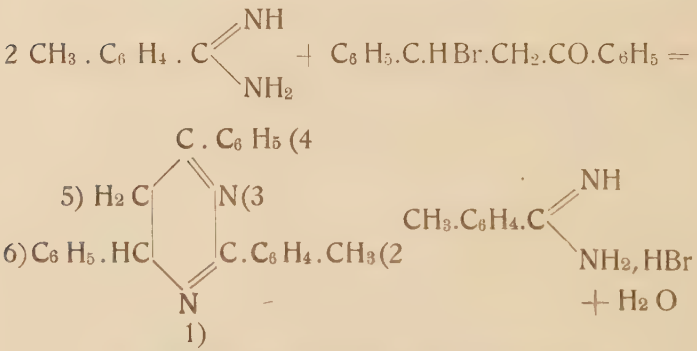
Das salzsaure p. Tolenylamidin stellte ich nach einer von Glock[1] angegebenen Methode dar. 7 g salzsaures p. Tolenylamidin wurden in Wasser gelöst, die Lösung in einen Scheidetrichter gebracht und mit Natronlauge ausgeschüttelt, worauf die freie Base in Chloroform aufgenommen wurde. Zu der über Ätzkali getrockneten Chloroformlösung wurden 5 g 3Brom-ω-benzylidenacetophenon gebracht und das Kölbchen mit dem Rückflusskühler verbunden. Es trat sofort Reaktion ein, welche sich in starker Erwärmung der Lösung, Trübung und Gelbfärbung der anfangs klaren und wasserhellen Flüssigkeit bemerkbar machte. Nachdem die erste Einwirkung vorüber war, wurde das Gemisch noch zwei Stunden erwärmt. Nach Verlauf dieser Zeit wurde dann das Chloroform in einer Schale verdunstet; es hinterblieb eine sirupöse, ölige, gelbe Masse, welche mit destilliertem Wasser ausgewaschen wurde. Eine abfiltrierte Probe des Waschwassers gab nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und nach Hinzufügen einiger Tropfen Silbernitratlösung einen kräftigen Niederschlag

1) Ber. d. D. Chem. Ges. 21, 2556 (1881).

von Bromsilber. Es wurde nun wiederholt mit Wasser nachgewaschen, bis keine Halogenreaktion mehr eintrat.

Dann wurde die zurückgebliebene zähe, gelbliche Masse in heissem Alkohol aufgenommen und die Lösung mehrere Stunden mit Tierkohle gekocht. Nachdem von der Tierkohle abfiltriert ist, scheiden sich beim Erkalten des Filtrates gelbe feine Nadeln aus, die bei 185° zusammensickern, um dann bei 190° glatt zu schmelzen.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



2-p. Tolyl-4,6 diphenyl-dihydropyrimidin.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angew. Subst. = 0,1446 g
gef. CO_3 = 0,4542 g
gef. H_2O = 0,0822 g

Stickstoffbestimmung.

Angew. Subst. = 0,222 g
gef. N = 17,0 ccm

Temperatur: 22°

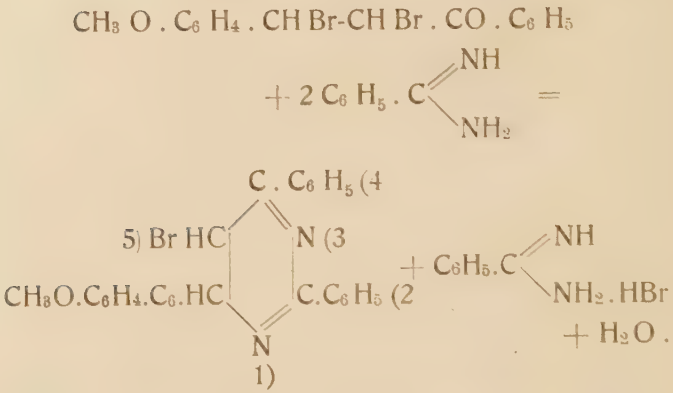
Barometerstand: 759 mm.

Berechnet für		Gefunden:
$C_{23}H_{20}N_2$	=	324 Mol. Gew.
85,2% C		85,6% C
6,2% H		6,3% H
8,6% N		8,7% N

Einwirkung von Benzamidin auf β-Brom ω-p. methoxy-benzyliden-bromacetophenon.

6 g salzsaures Benzamidin wurden in wenig lauwarmem Wasser gelöst, durch konzentrierte Natronlauge im Scheidetrichter die Base abgeschieden und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die mit Ätzkali getrocknete Lösung der Base wurde darauf zu 6 g Dibromanisaldehydacetophenon hinzugefügt. Alsbald konnte man an der auftretenden Erwärmung und Trübung der Flüssigkeit den Beginn der Reaktion bemerken, welche durch mehrstündiges Erhitzen am Rückflusskühler zu Ende geführt wurde. Nach Verdunsten des Chloroforms auf dem Wasserbade hinterblieb zunächst ein dickflüssiges Öl, aus welchem durch öfteres Auswaschen mit destilliertem Wasser das nebenbei gebildete bromwasserstoffsaure Benzamidin entfernt wurde. Nachdem wurde die Masse auf dem Tonteller getrocknet. Der zurückbleibende zähe Rückstand wurde in Alkohol aufgenommen, zweimal mit Tierkohle gekocht und zur Krystallisation gebracht. Es resultieren kleine Krystalle, die bei 99° schmelzen und in Alkohol und Chloroform beim Erwärmen in Lösung gehen.

Der Vorgang wird durch folgende Formel erklärt:



2, 4 Diphenyl-5-brom-6 p. methoxyphenyl-dihydropyrimidin.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angew. Subst. = 0,2140 g
gef. CO_2 = 0,5172 g
gef. H_2O = 0,0924 g

Stickstoffbestimmung.

Angew. Subst. = 0,3250 g
gef. N = 19,0 ccm

Temperatur: 20 °.

Barometerstand: 752 mm

Brombestimmung.

Angew. Subst. = 0,1807 g
gef. Ag Br = 0,0821 g

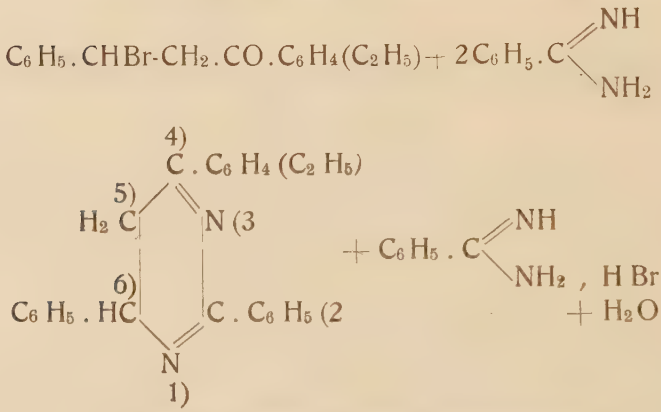
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{23}H_{16}OBrN_2$ =	419 Mol. Gew.
65,7 % C	65,9 % C
4,8 % H	4,8 % H
19,0 % Br	19,3 % Br
6,7 % N	6,6 % N
3,8 % O	3,4 % O.

Einwirkung von Benzamidin auf 3-Brom-ω-benzyliden-p.-äthylacetophenon.

6 g salzsaures Benzamidin wurden in wenig Wasser gelöst, die Base mit Natronlauge ausgeschieden und in Chloroform aufgenommen. Zu der Chloroformlösung, die über Ätzkali getrocknet worden war, wurden 6 g 3-Brom-ω-benzyliden-p-äthylacetophenon hinzugefügt. Schon nach kurzer Zeit machte sich bei gewöhnlicher Temperatur eine Reaktion bemerkbar. Die anfangs klare Flüssigkeit wurde milchig und erwärmte sich von selbst unter Abscheidung von Öltröpfchen. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und darauf noch drei Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Während des Erwärmens schieden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit noch mehr Öltröpfchen ab. Dann wurde das Gemisch auf dem Wasserbade in einer Schale gelinde erwärmt, bis das Chloroform verdunstet war. Der ölige Rückstand wurde zur Entfernung des gebildeten bromwasserstoffsauren Benzamidins mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Den Rückstand löst man dann in Alkohol und kocht diese

Lösung zwei- bis dreimal mit Tierkohle. Die sich aus dem Filtrat von der Tierkohle auscheidenden Krystalle wurden noch zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und dann der Schmelzpukt bestimmt: er liegt bei 102—103°. Während sich die Verbindung weder in kaltem noch in heissem Wasser löst, ist sie leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:



2, 6 Diphenyl-4-p. äthylphenyl-dihydropyrimidin.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angew. Subst. = 0,1492 g
gef. CO_2 = 0,4680 g
gef. H_2O = 0,091 g

Stickstoffbestimmung.

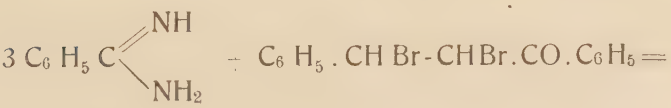
Angew. Subst. = 0,2168 g
gef. N = 16,0 ccm
Temperatur: 18°.
Barometerbestand: 756 mm

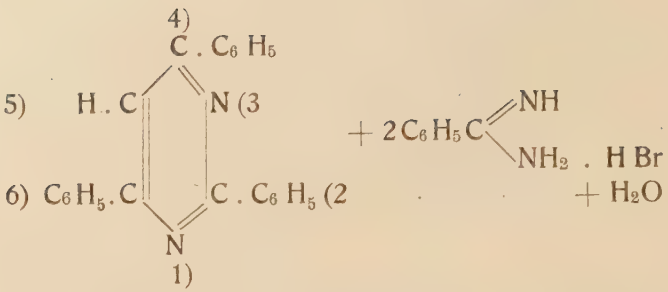
Berechnet für:		Gefunden:
$C_{24}H_{22}N_2$	=	338 Mol. Gew.
85,2 % C		85,5 % C
6,5 % H		6,8 % H
8,3 % N		8,3 % N

Einwirkung von Benzamidin auf Dibrombenzylidenacetophenon.

Zu einer Chloroformlösung von Benzamidin (aus 6 g salzsaurem Salz) wurden 5,2 g Dibrombenzylidenacetophenon gegeben. Es trat schon in kurzer Zeit Reaktion ein, die durch Gelbfärben und Erwärmen des Gemisches bemerkbar wurde. Zur Beendigung der Reaktion musste auch hier das Reaktionsprodukt noch drei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt werden. Es schieden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit gelbe Öltröpfchen ab. Das überschüssige Chloroform wurde dann verdunstet und das zurückbleibende gelbe Produkt mit warmem Wasser zur Entfernung des bromwasserstoffsauren Benzamidins ausgewaschen. Da auch hier sich harzige Produkte gebildet hatten, so wurde die Masse in Alkohol gelöst und mehrmals mit Tierkohle gekocht. Aus dem Filtrat schieden sich feine weisse Nadeln ab, die bei 197° schmolzen.

Der chemische Vorgang ist hierbei folgender:





2, 4, 6 Triphenylpyrimidin.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angew. Subst. = 0,135 g
gef. CO_2 = 0,425 g
gef. H_2O = 0,0635 g

Berechnet für		Gefunden:
$C_{22} H_{16} N_2$	=	308 Mol. Gew.
85,7% C		85,8% C
5,2% H		5,2% H

Zur Darstellung des Chloroplatinats des 2, 4, 6 Triphenylpyrimidins.

$(C_{22} H_{16} N_2 , H Cl)_2 Pt Cl_4$

löste ich 0,5 g des Pyrimidins in heisser verdünnter Salzsäure und setzte eine genügende Menge zehnprozentiger Platinchloridlösung zu.

Nach einiger Zeit schied sich das Doppelsalz in gelben Krystallen ab, die abfiltriert, mit wenig Alkohol gewaschen und im Exsikkator getrocknet wurden.

Das Salz löst sich in Alkohol und schmilzt bei 252°.

Platinbestimmung.

0,1492 g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0289 g Platin.

Berechnet für		Gefunden:
$(C_{22} H_{16} N_2 HCl)_2 Pl Cl_4$	=	1025 Mol. Gew.
18,9% Pt		19,4% Pt

Das salsaure Salz des 2, 4, 6 Triphenylpyrimidins erhielt ich durch längeres Kochen von 0,5 g des Pyrimidins mit verdünnter Salzsäure. Beim Erkalten der Lösung schieden sich weisse Flocken ab, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden und dann einen Schmelzpunkt von 145° zeigten.

Chlorbestimmung.

Angew. Subst. = 0,1694 g
gef. AgCl = 0,0714 g

Berechnet für		Gefunden:
$C_{22} H_{16} N_2 HCl$	=	344,5 Mol. Gew.
10,3% Cl		10,4% Cl.

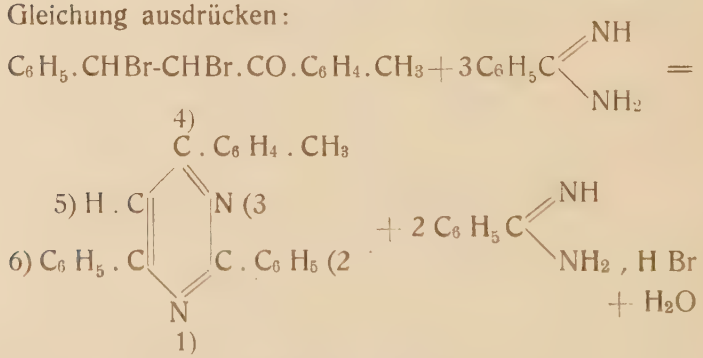
Einwirkung von Benzamidin auf β-Brom-ω-benzyliden-ω-brom-p. tolylmethylketon-

Aus 6 g salzsaurem Benzamidin wurde nach oben beschriebener Weise die Base freigemacht und in Chloro-

form gelöst. In die Lösung des Benzamidins wurden 6 g des Dibromproduktes eingetragen und das Gemisch drei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die Flüssigkeit wird erst milchig trübe, wird dann aber unter Gelbfärbung wieder klar unter Abscheidung von Öltröpfchen.

Die Lösung wurde dann von dem überschüssigen Chloroform befreit und mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Es hinterblieb ein gelbes, harziges Produkt, das in Alkohol gelöst und mit Tierkohle längere Zeit gekocht wurde. Nach erfolgter krystallinischer Abscheidung wurde die Verbindung nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. So wurden gelbe Krystalle erhalten, die in Alkohol, Äther und Chloroform sich lösen, unlöslich aber in kaltem und in heissem Wasser sind. Smp. 179—180°

Der Verlauf der Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



2, 6 Diphenyl-4-p. tolylpyrimidin.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angew. Subst. = 0,1250 g
gef. CO_2 = 0,3928 g
gef. H_2O = 0,0670 g

Stickstoffbestimmung.

Angew. Subst. = 0,2131 g
gef. N = 17,0 ccm
Temperatur: 21°
Barometerstand: 760 mm.

Berechnet für		Gefunden:
$C_{23}H_{18}N_2$	=	322 Mol. Gew.
85,7% C		85,7% C
5,6% H		5,9% H
8,7% N		9,1% N

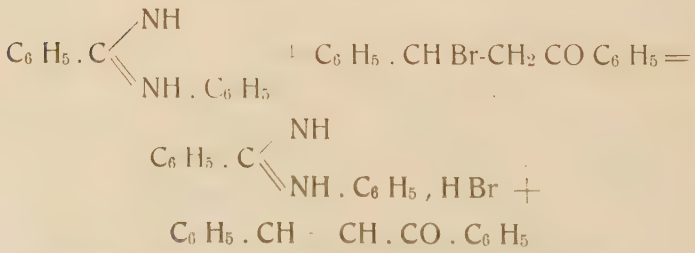
Einwirkung von Benzenylphenylamidin auf β-Brom-ω-benzylidenacetophenon.

Das Benzenylphenylamidin wurde dargestellt, indem ich 50 g Benzanilid mit 55 g Phosphorpentachlorid bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung im Ölbade bei 125° erhitzte. Dann wurde im Vakuum bei 100° destilliert und der Rückstand in Ligroin aufgenommen, abfiltriert und das Lösungsmittel wieder abdestilliert. Hierauf mischt man mit 225 g Äther, versetzt mit 100 g 25%igem Ammoniak und lässt das Reaktionsgemisch unter häufigem Umschütteln zwei bis drei Tage stehen. Dann wird der Äther abgehoben, mit Wasser ammoniakfrei gewaschen, getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand wird in verdünnter Salzsäure gelöst und zur Ausfällung des als Nebenprodukt entstandenen Diphenylamidins mit mehr Salzsäure und Kochsalzlösung versetzt. Man lässt

über Nacht stehen, filtriert dann ab und fällt mit Ammoniak reines Benzenylphenylamidin aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, besitzt es den Schmelzpunkt von 112°.

Von dem so erhaltenen Produkt wurden 6 g mit 6 g β-Brom-benzylidenacetophenon in Chloroformlösung drei Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Danach wurde das Chloroform abgedunstet und der ölige Rückstand mit warmem Wasser, zur Entfernung des entstandenen bromwasserstoffsauren Benzenylphenylamidins ausgewaschen. Die ölige Masse wird, mehrmals mit kaltem Wasser behandelt, fest und löst sich leicht in Alkohol. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man durchsichtige, hellgelbe Prismen, die bei 57—58° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, weniger leicht in kaltem Alkohol, schwer und nur beim Erwärmen in Petroläther. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich mit orangeroter Farbe und geben in einer Chloroformlösung mit Brom das vorher beschriebene Dibromid vom Schmelzpunkt 156—157°.

Die Reaktion geht nach folgendem Schema vor sich:



Benzylidenacetophenon Zimmtsäurephenylketon.

Einwirkung von Acetamidin auf β-Brom-ω-benzyliden-acetophenon.

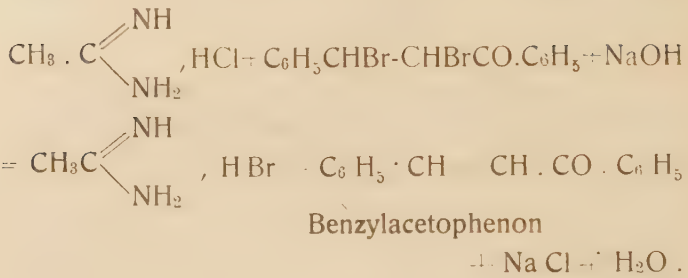
Die Bereitung des salzsauren Acetamidins entspricht vollkommen der des salzsauren Tolenylamidins.

Salzsaurer Acetamidoäther wird vier bis fünf Tage lang mit etwas überschüssigem Ammoniak zusammen stehen gelassen, der Alkohol nebst dem überschüssigen Ammoniak nach Filtration von etwa noch vorhandenem Salmiak aus dem Wasserbade abdestilliert und im Trockenraum erkalten gelassen.

Das Salz krystallisiert in Wasser und Alkohol leicht-löslichen, glänzenden, klaren Prismen, die zerfliesslich sind und bei 166—167° schmelzen.

Von dem so erhaltenen salzsauren Salz wurden molekulare Mengen mit β-Brom-ω-benzylidenacetophenon und Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung zwei Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die ganze Masse wurde darauf unter Umrühren in Eiswasser gegossen; es setzt sich sehr bald eine gelbe krystallinische Masse zu Boden, die abfiltriert und auf dem Tonteller getrocknet wurde. Eine Halogenreaktion wurde von diesem Produkt am Kupferdraht nicht hervorgerufen. Krystallisiert man den Körper aus Alkohol um, so erhält man gelbe Prismen, die bei 57—58° schmelzen und mit Schwefelsäure die charakteristische Färbung des Benzenylacetophenons zeigen und mit der berechneten Menge Brom, in Chloroform gelöst, das Dibromid dieser Verbindung e gaben.

Die Reaktion geht so vor sich:



Einwirkung von Guanidincarbonat und Guanidinchlorhydrat auf β-Brom-ω-benzylacetophenon.

1,5 g Guanidincarbonat und 2,9 g Brombenzylacetophenon wurden gut gemischt und im Paraffinbad auf 100—110° eine halbe Stunde lang erhitzt. Das Gemisch färbt sich anfangs gelb, wird ganz flüssig und beim Erkalten krystallinisch fest. Kocht man dieses Produkt, zur Entfernung des gebildeten, bromwasserstoffsauren Salzes, mit Wasser aus und filtriert, so bleibt auf dem Filter ein krystallinisch gelber Körper zurück, der aus Alkohol umkrystallisiert als Benzylidenacetophenon erkannt wurde.

Zu demselben Ziele kommt man, wenn man den Versuch mit Guanidinchlorhydrat anstellt.

Es hat also hier kein Ringschluss stattgefunden, sondern die starke Base nimmt aus dem Brombenzylidenacetophenon den Bromwasserstoff heraus und verbindet sich mit ihm zu einem Salze.

Einwirkung von Benzamidin auf p. Methoxy-β-brom-benzalacetophenon.

Aus 5 g salzsaurem Benzamidin wurde, wie schon beschrieben, die Base freigemacht und mit 5 g des Bromproduktes in Chloroformlösung zusammengebracht. Die wasserklare Flüssigkeit färbte sich bald gelb und wurde noch zwei Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Dann wurde das Chloroform in einer Schale verdunstet, das zurückbleibende Öl mit destilliertem Wasser ausgewaschen und einige Tage im Exsikkator unter Vakuum stehen gelassen. Das Produkt ist aber in diesem Falle weit flüssiger als in den vorher beschriebenen Fällen. Es wurde dann versucht, es zur Krystallisation zu bringen, indem es zunächst in Alkohol gelöst und drei bis viermal mit Tierkohle mehrere Stunden lang am Rückflusskühler gekocht wurde. Krystalle konnten aber weder aus alkoholischer Lösung, noch aus anderen angewandten Lösungsmitteln erhalten werden.

Reduktionsversuch des 2, 4, 6 Triphenyldihydropyrimidins mittels Zinkstaubdestillation.

Zur Vorbereitung dieses Versuches wurden erbsengrosse Bimsteinstücke mit einem aus Zinkstaub und Wasser hergestellten Brei überzogen und in einer Porzellanschale, zur Verdampfung des Wassers über freier Flamme getrocknet.

Alsdann wurde ein zirka 60 cm langes Verbrennungsrohr, welches an dem einen Ende mit einem Asbestpfropfen verschlossen war, wie folgt beschickt.

In das untere Ende der Röhre kam zunächst eine zirka 5 cm lange Schicht Zinkstaub, auf diesen 2 g des Pyrimidins, welches vorher innig mit etwa 20 g Zinkstaub verrieben war, und schliesslich die mit Zink überzogenen Bimsteinstückchen.

Das so gefüllte Rohr wurde dann in einen Verbrennungsofen gelegt; am entgegengesetzten Ende wurde ein Kipp'scher Apparat mit der Röhre in Verbindung gesetzt und solange ein starker Wasserstoffstrom hindurchgeleitet, bis alle Luft aus dem Rohre verdrängt war. Hat man sich davon überzeugt, so verlangsamt man den Wasserstoffstrom und beginnt mit Erhitzen der Bimsteinstückchen. An dem andern Ende der Röhre wurde inzwischen ein Vorstoss angebracht, der mittels Asbestpapieres fest anschloss. Nach etwa einer halben Stunde erhitzt man stärker und verfährt dann gerade so, wie bei einer Kohlenwasserstoffbestimmung. Man bemerkt nach einiger Zeit in dem Vorstosse das Auftreten weisser Dämpfe, die sich in einem vorgelegten Erlenmeyerkölbchen verdichten und krystallinisch abschieden. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Produktes lag, wie beim Ausgangsmaterial, bei 186—187°; es ist also auch durch diesen Versuch mit der Substanz keine Veränderung eingetreten.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Privatdozenten Dr. F. Kunckell ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Michaelis und insbesondere Herrn Privatdozenten Dr. F. Kunckell meinen herzlichsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, welche mir während meiner Arbeit in reichem Masse zu teil wurden.